



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 33 45 088 C 2

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 01 B 3/38

④

②1 Aktenzeichen: P 33 45 088.9-41
②2 Anmeldetag: 13. 12. 83
④3 Offenlegungstag: 13. 6. 85
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 1. 92

DE 33 45 088 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Linde AG, 6200 Wiesbaden, DE

⑦2 Erfinder:
Lang, Udo; Schramm, Walter, 8000 München, DE;
Hildebrandt, Ulrich, Dr., 8023 Pullach, DE; Kassian,
Alexander, 8034 Germering, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-OS 15 67 709
US 25 79 843

⑤4 Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines Synthesegases

DE 33 45 088 C 2

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation, indem ein erster Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf einer Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, und das Produktgas der partiellen Oxidation mit dem Produktgas der Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt wird, welches die katalysatorgefüllten Rohre der Dampfreformierung umströmt und beheizt, wobei die Dampfreformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden.

Ferner betrifft die Erfindung ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation, indem ein erster Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf einer Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, wobei die Dampfreformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden.

Die Bereitstellung eines im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenoxide enthaltenden Synthesegases ist eine Grundvoraussetzung für die Durchführung einer ganzen Reihe wichtiger großtechnischer Synthesen. Beispielsweise werden Synthesegase bei der Herstellung von Ammoniak oder Methanol, bei der Oxosynthese und der Fischer-Tropsch-Synthese benötigt, wobei das rohe Synthesegas im Einzelfall noch so aufbereitet wird, daß es die für die jeweilige Synthese erforderliche Zusammensetzung aufweist. Daneben wird aus Synthesegasen auch in großem Umfang Wasserstoff erzeugt, wobei im allgemeinen durch Konvertierung des Kohlenmonoxid-Anteils mit Wasserdampf zunächst der Wasserstoffgehalt des Synthesegases erhöht und dann das konvertierte Gas gereinigt wird.

Die Zusammensetzung von rohen Synthesegasen hängt sowohl von der Art des Herstellungsverfahrens als auch von der Natur des dabei verwendeten Einsatzes ab. Ein übliches Verfahren zur Synthesegaserzeugung ist die Dampfreformierung von leichten Kohlenwasserstoffen, beispielsweise von Methan, Äthan, Propan, Flüssiggas (LPG), leichten Benzinfraktionen bis hin zu Naphtha oder von Erdgas bzw. Erdölbegleitgas, wobei der jeweils verwendete Einsatzstoff mit Wasserdampf vermischt und bei erhöhter Temperatur und bei Drücken zwischen etwa 15 und 30 bar in einem endothermen Prozeß katalytisch umgesetzt werden, wobei die Reaktionswärme durch Beheizung von katalysatorgefüllten Rohren mit einem heißen Rauchgas bereitgestellt wird. Einem solchen Dampfreformer, der häufig auch Primärreformer genannt wird, schließt sich häufig noch eine zweite Reformierungsstufe an, um restlichen, bei der Primärreformierung noch nicht umgesetzten Einsatz umzuwandeln, beispielsweise, um bei der Reformierung von Erdgas ein Synthesegas mit einem Methangehalt von weniger als 0,5 Vol.-% zu erhalten. Diese zweite Stufe oder Sekundärreformierung wird üblicherweise

autotherm durchgeführt, wobei das Synthesegas der ersten Stufe in einer Brennkammer in Gegenwart von Luft oder Sauerstoff gezündet und dann bei der sich einstellenden hohen Temperatur durch ein Katalysatorbett geführt wird, wobei die Umsetzung des Einsatzes vervollständigt wird.

Ein anderes gebräuchliches Verfahren zur Synthesegasherstellung ist die partielle Oxidation, bei der in einem katalysatorfreien Brennraum vorwiegend höher-siedende Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Schweröle oder Rückstandsöle, oder feste kohlenstoffhaltige Einsätze, wie beispielsweise Kohle, mit Sauerstoff oder Luft zu einem Synthesegas umgesetzt werden. Typische Merkmale eines solchen Prozesses sind sehr hohe Produktgastemperaturen von 900 bis 1700°C, insbesondere von 1200 bis 1500°C, ein höherer Druck, der etwa im Bereich zwischen 25 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und 100 bar liegt und damit über dem üblicherweise bei der Dampfreformierung herrschenden Druck liegt, sowie die Erzeugung eines Synthesegases mit einem relativ hohen Anteil an Kohlenmonoxid, der beispielsweise zwischen 25 und 50 Mol% und damit deutlich höher liegt als bei der Dampfreformierung, wo Kohlenmonoxid-Gehalte zwischen etwa 5 und 20 Mol-% erzielt werden.

Die bei der Dampfreformierung oder der partiellen Oxidation erzeugten Synthese-Rohgase müssen in der Regel vor ihrer Verwendung nicht nur gereinigt, sondern auch noch bezüglich der Wasserstoff- bzw. Kohlenmonoxid-Anteile an die Anforderungen der jeweiligen Synthese angepaßt werden. Häufig, beispielsweise bei der Erzeugung von Methanolsynthesegas, enthält das gewünschte Synthesegas ein solches H_2 -CO-Verhältnis, daß bei durch partielle Oxidation gewonnenem Gas Kohlenmonoxid durch Konvertierung in Wasserstoff umgewandelt werden muß, während durch Dampfreformierung gewonnenes Gas einen Wasserstoffüberschuß aufweist. Die Maßnahmen zur Einstellung des richtigen Synthesegasverhältnisses könnten zwar durch eine Kombination beider Herstellungsverfahren und die Mischung der dabei erzeugten Synthesegaseverringert werden, doch würde der Aufwand für die Errichtung zweier üblicher Gaserzeugungsanlagen den genannten Vorteil mehr als aufwiegen und wirtschaftlich unattraktiv machen.

Dies liegt unter anderem daran, daß der Dampfreformierung trotz ihrer im großen Umfang praktizierten Anwendung (beispielsweise wird weltweit der überwiegende Anteil des Ammoniaksynthesegases durch Dampfreformierung erzeugt) einige Mängel anhaften, die noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden konnten.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei der hohe Energiebedarf für die Dampfreformierung, der durch die Verbrennung von Primärenergieträgern gedeckt werden muß. Diese Primärenergieträger, die häufig ein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzstroms sind, werden zu einem heißen Rauchgas umgesetzt, mit dem die katalysatorgefüllten Reformerrohre beheizt werden und aus dem zwar noch durch Dampferzeugung und Anwärmung von Einsatzströmen weitere Wärme zurückgewonnen wird, das aber dennoch zu einem hohen spezifischen Energieverbrauch des Verfahrens führt und schließlich als Abgas in die Atmosphäre abgegeben wird, statt zu Synthesegas umgesetzt zu werden.

Ein bekanntes Verfahren, welches die Kombination von autothermer Reformierung mit der katalytischen Dampfreformierung eines Kohlenwasserstoffeinsatzes

vorsieht, ist in der DE-OS 15 67 709 beschrieben. Dort wird ein Teil des Kohlenwasserstoffeinsatzes in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff einer katalytischen Teiloxidation, d. h. einer autothermen Reformierung unterzogen, mit der ein Produktgas von 1200 bis 1500°C gewonnen wird. Der andere Teil des Kohlenwasserstoffeinsatzes wird in Gegenwart von Wasserdampf einer katalytischen Dampfreformierung unterworfen. Diese findet in katalysatorgefüllten Rohren bei einer Temperatur von 500 bis 1000°C statt und liefert einen zweiten Produktstrom. Zur Aufrechterhaltung der endothermen Reaktion werden die Katalysatorrohre der Dampfreformierung mittels heißem Produktgas der autothermen Reformierung oder dem Synthesegas, bestehend aus einer Mischung beider Produktgase, beheizt. Dazu wird das Produktgas bzw. das Synthesegas im Gegenstrom zur Dampfreformierung an den Katalysatorrohren außen entlanggeführt.

Aus der US-PS 25 79 843 ist ein Verfahren zur Synthesegasherstellung bekannt, bei dem ein Methaneinsatzstrom, gegebenenfalls mit zugemischtem Kohlendioxid, zusammen mit Wasserdampf einer endothermen Dampfreformierung unterzogen wird. Dabei werden 20 bis 50% des Methangehaltes zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt. Der in der Dampfreformierung gebildete teilreformierte Strom wird im Anschluß daran mit Sauerstoff vermischt und das darin verbliebene Methan in partieller Oxidation zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid verbrannt. Das so entstandene Synthesegasgemisch wird zur Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre der endothermen Reformierung verwendet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die bekannten Verfahren so auszugestalten, daß bei verbesserter Wirtschaftlichkeit eine Erhöhung der Effizienz der bekannten Verfahren möglich wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Temperatur des aus der partiellen Oxidation austretenden Produktgases durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es mit dem Produktgas der Dampfreformierung vermischt wird.

Ferner wird die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor dem Vermischen mit dem Produktgas der Dampfreformierung einen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und nach dem Vermischen den restlichen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt.

Bei der Erfindung wird in der partiellen Oxidation der erste Einsatzstrom in Gegenwart von Sauerstoff und gegebenenfalls von Wasserdampf in eine Brennkammer eingeführt, in der bei erhöhtem Druck zwischen 40 und 150 bar, insbesondere zwischen 60 und 100 bar, unter Ausbildung einer hohen Temperatur eine Teilverbrennung des Einsatzstromes erfolgt. Das dabei gebildete Synthesegas, das nahezu völlig frei von nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen ist, wird bei einer Austrittstemperatur zwischen etwa 1200 und 1700°C aus der partiellen Oxidation abgezogen, durch Zumischen eines kälteren Gases abgekühlt und anschließend zur Beheizung des parallel betriebenen Dampfreformers, in dem der zweite Kohlenwasserstoffstrom mit Wasserdampf umgesetzt wird, herangezogen. Der zweite Einsatzstrom wird in Gegenwart von Wasserdampf in einem Dampfreformer katalytisch zu Synthesegas umgesetzt, woraufhin die Produktgase der beiden Reaktionen vermischt werden und ein heißes Synthesegas ergeben, dessen Wärmeinhalt zur Durchführung der Dampfreformierung herangezogen wird.

Bei der zweiten Variante des erfindungsgemäßen

Verfahrens umströmt das Produktgas der partiellen Oxidation zunächst einen Teil der Rohre des Dampfreformers bevor es nach dem Vermischen mit dem Produktgas der Dampfreformierung den restlichen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Verfahren ist darin zu sehen, daß bei diesen Verfahrensführungen kein Rauchgas anfällt, das zur Beheizung irgendwelcher Reformierstufen benötigt wird. Dadurch wird nicht nur der erhebliche, trotz Wärmerückgewinnung aus dem Rauchgas nicht zu vermeidende Wärmeverlust unterdrückt, sondern es wird auch kein Teilstrom des zu reformierenden Einsatzes oder eines anderen vergleichbaren Ersatzbrennstoffes für Heizzwecke verbraucht, so daß der Einsatzstrom völlig zu Synthesegas umgesetzt bzw. zusätzlicher Brennstoff eingespart werden kann.

Die Beheizung der katalysatorgefüllten Rohre des Dampfreformers erfolgt in zweckmäßiger Weise durch unmittelbaren indirekten Wärmetausch mit dem Produktgas, obwohl die Einschaltung eines Zwischenwärmeträgers nicht auszuschließen ist.

Bei dem Wärmetausch wird das heiße Produktgas vorzugsweise in Gegenstrom zur Strömungsrichtung, die in den Rohren herrscht, über die Rohraußenwand geführt und kühlt sich bei Abgabe der für die Dampfreformierung benötigten Wärme ab.

Die thermische Belastbarkeit der Rohre des Dampfreformers hängt wesentlich von der Werkstoffwahl und der Druckdifferenz zwischen Rohrrinnenraum und Rohraußenraum ab. In herkömmlichen Reformern, in denen zwischen dem nahezu drucklosen Rauchgas und dem Reformereinsatz eine Druckdifferenz von etwa 15 bis 25 bar herrscht, lassen sich deshalb bei Verwendung üblicher Rohrwerkstoffe Austrittstemperaturen des reformierten Gases von maximal etwa 850 bzw. Rohrwandtemperaturen von maximal etwa 950°C erreichen, was zur Folge hat, daß ein Teil des Einsatzes noch nicht umgesetzt wird. Beispielsweise verbleibt bei der Dampfreformierung von Erdgas bei einem Druck von 25 bar noch ein Rest-Methangehalt im Synthesegas, der 10 bis 20 Vol-% der Gasmenge erreichen kann, wodurch die Nachschaltung eines Sekundärreformers zur weiteren Umsetzung bei einem solchen Verfahren meist eine notwendige Maßnahme ist.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist dieser Nachteil ausgeschaltet. Da die partielle Oxidation unter einem wesentlich höheren Druck als eine Verbrennung zur Erzeugung von heißem Rauchgas durchgeführt wird, kann die Druckdifferenz zwischen dem die Rohre des Dampfreformers beheizenden Produktgas und dem in diesen Rohren umzusetzenden Gas gering gehalten und vorzugsweise sogar bis auf etwa 0 bis 3 bar aneinander angenähert werden, um am Rohraustrittsende einen Gasdruck zu erhalten, der dem Druck des Produktgases aus der partiellen Oxidation gleichkommt. Dadurch kann eine höhere Rohrwandtemperatur und damit eine höhere Reaktionstemperatur bei der Dampfreformierung eingestellt werden, was wiederum zu einer vollständiger ablaufenden Reformierungsreaktion, also geringeren Anteilen nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe im Produktgas, führt. Sofern der Druck des Produktgases der partiellen Oxidation erheblich größer ist, als die üblicherweise bei der Dampfreformierung angewendeten Drücke von etwa 15 bis 25 bar, kann auch der Druck im Dampfreformer höher als üblich gewählt und dem Druck der partiellen Oxidation angepaßt werden. Zwar erhöht sich bei der Dampfreformierung generell

der Anteil der nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffe bei einer Druckerhöhung, doch läßt sich aufgrund der steigenden Reaktionstemperatur dieser Effekt mehr als kompensieren, so daß auch in der Dampfreformierung ein nahezu vollständig umgesetztes Produktgas anfällt.

Das aus der partiellen Oxidation austretende Produktgas weist Temperatur in der Größenordnung von 1200 bis 1700°C, insbesondere zwischen 1200 und 1500°C auf, und ist somit zu heiß, um direkt in den Dampfreformer zur Beheizung der Rohre eingeführt zu werden. Die bevorzugte Temperatur mit der die Rohre des Dampfreformers beheizt werden sollen, sollte unterhalb von 1100°C liegen, da übliche Rohrwerkstoffe bis zu dieser Temperatur belastbar sind, sofern sie keinen Druckbelastungen ausgesetzt sind.

Da die Temperatur des Produktgases der partiellen Oxidation zu hoch ist als daß eine direkte Einführung des Gasgemisches in den Reformer in Frage käme, wird durch Zugabe von kälterem Gas eine geeignete Temperatur eingestellt. Für die Zugabe eignen sich dabei insbesondere solche Gase, die bei einer nachfolgenden Aufarbeitung des Synthesegases ohnehin zugegeben werden müssen, beispielsweise Stickstoff bei der Herstellung von Ammoniaksynthesegas oder Wasserdampf, falls eine nachfolgende Konvertierung vorgesehen ist. Eine andere mögliche Art der Kühlung dieser Gase auf eine geeignete Eintrittstemperatur für den Dampfreformer ist in der Verwendung eines Abhitzekeessels, beispielsweise unter Gewinnung von überhitztem Dampf oder Hochdruckdampf, zu sehen.

Wenn die Temperatur des Heizgases für den Dampfreformer auch nicht über 1100°C liegen soll, so ist es doch vorteilhaft, möglichst nahe an diesen Grenzwert heranzugehen, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1000 und 1100°C zu wählen. Die Dampfreformierung läßt sich dann bei einer Temperatur von etwa 950 bis 1050°C und damit bei nahezu vollständigem Umsatz durchführen.

Die Führung des Produktgasgemisches im Gegenstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers ist im allgemeinen besonders günstig, weil dadurch die Temperatur innerhalb des Rohres in Strömungsrichtung ansteigt und am Austrittsende ihren maximalen Wert erreicht, was im Hinblick auf eine möglichst vollständige Umsetzung erwünscht ist. In wenigen Fällen kommen jedoch auch andere Gasführungen in Betracht, etwa eine Führung im Gleichstrom oder eine Kombination von Gleich- und Gegenstromführung.

Da die Zugabe kälterer Gase zur Herabsetzung der Temperatur vor dem Vermischen zwar eine verfahrenstechnisch einfache Maßnahme darstellt, in vielen Fällen aber als unzureichende Nutzung hochwertiger Energie anzusehen ist, kann in einer weiteren, energetisch günstigeren Ausgestaltung der Erfindung auch eine höhere Gastemperatur als 1100°C, beispielsweise eine Temperatur zwischen 1300 und 1400°C, bei Verwendung spezieller Werkstoffe auch eine noch höhere Temperatur, direkt zur Dampfreformierung herangezogen werden. Dabei ist vorgesehen, die Rohre des Dampfreformers in zwei voneinander getrennte, parallel zueinander angeordnete Bereiche zu unterteilen, von denen ein erster Teil durch das heiße Produktgas der partiellen Oxidation und der zweite Teil durch das Synthesegasgemisch beheizt wird, wobei das Produktgas der partiellen Oxidation im ersten Teil im Gleichstrom zur Strömungsrichtung in den Reformerrohren geführt wird. Diese spezielle Gasführung vermeidet die Ausbildung unzulässig hoher Rohrwandtemperaturen, da das in den

Dampfreformer eintretende heiße Produktgas der partiellen Oxidation zunächst Wärme an den in den Dampfreformer eintretenden Einsatzstrom abgibt, also an einen relativ kalten Gasstrom, dessen Temperatur beispielsweise zwischen 400 und 800°C liegen kann. Beim indirekten Wärmetausch zwischen den beiden Gasströmen ergeben sich so zunächst große Temperaturdifferenzen, wobei das relativ kalte Einsatzgemisch für die Dampfreformierung eine ausreichende Rohrkühlung bewirkt, um unzulässig hohe Temperaturen zu vermeiden. Bei fortschreitendem Wärmetausch verringert sich die Temperaturdifferenz unter Abkühlung des Produktgases der partiellen Oxidation, wobei durch geeignete Dimensionierung der beiden Teilbereiche des Dampfreformers sicher vermieden werden kann, daß an irgendeiner Stelle unzulässig hohe Rohrttemperaturen auftreten. Nach dem Wärmetausch im ersten Teilbereich des Dampfreformers wird das dort anfallende Produktgas mit dem Produktgas aus der partiellen Oxidation vermischt und zum weiteren Wärmetausch in den zweiten Teilbereich des Dampfreformers geführt, wo infolge der nunmehr reduzierten Temperatur ohne weiteres der verfahrenstechnisch günstigere Wärmetausch im Gegenstrom durchgeführt werden kann.

Das bei einer Temperatur von beispielsweise 1000 bis 1400°C in den Dampfreformer eintretende Produktgas kann beim Umströmen der Rohre bis auf etwa 400 bis 800°C abgekühlt werden, so daß ein Großteil der im Gas enthaltenen Wärme direkt und auf hohem Temperaturniveau zur Erzeugung weiteren Synthesegases genutzt wird, ohne daß aufwendige Methoden zur Rückgewinnung und anderweitigen Nutzung dieser Energie erforderlich wären, beispielsweise durch ein Hochdruckdampfsystem mit den dazu erforderlichen speziellen Wärmetauschern, Expansionsturbinen etc.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens gegenüber üblichen Verfahren ergibt sich aus der Möglichkeit, ein so weitgehend umgesetztes Synthesegas zu erhalten, daß kein Sekundärreformer mehr eingesetzt werden muß. Hierdurch entfällt nicht nur ein Anlagenteil erheblicher Größe, durch den zur Umsetzung des Kohlenwasserstoff-Restgehaltes von maximal etwa 15 bis 20 Vol-% der gesamte aus dem Dampfreformer austretende Gasstrom geführt werden müßte, sondern es ergibt sich auch hinsichtlich der Synthesegasausbau ein Vorteil, da in dieser Verfahrensstufe bisher ein Teil der bei der Primärreformierung gebildeten erwünschten Synthesegaskomponenten, im wesentlichen Wasserstoff und Kohlenmonoxid, zu weniger erwünschten Komponenten wie Wasser und Kohlendioxid oxidiert werden und damit in der Regel für die weitere Verwendung des Synthesegases als Verlust anzusehen sind. Eine derartige Verlustquelle scheidet dagegen beim erfindungsgemäßen Verfahren völlig aus.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eignet sich vorzugsweise eine besondere Ausführungsform eines Dampfreformers, der ausgebildet ist als ein im wesentlichen vertikal angeordneter Reaktor mit einer in einen Eintrittsbereich des Reaktors führenden Zuführungsleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom, einem den Eintrittsbereich des Reaktors begrenzenden Rohrboden, in den vom Eintrittsbereich wegführende katalysatorgefüllte Rohre, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, befestigt sind, ferner mit einer Austrittsöffnung für reformiertes Gas, die in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuführungsleitung von Produktgas aus der partiellen Oxidation.

Die Bauweise dieses Dampfreformers unterscheidet sich von üblichen Konstruktionen im wesentlichen dadurch, daß die Rohre des Dampfreformers innerhalb des Rohrmantels des Dampfreformers in zwei Teilbereiche aufgeteilt sind, die durch eine an den Rohrboden anschließende Trennwand voneinander abgetrennt sind. Im Bereich der Austrittsenden der Rohre können diese Teilbereiche miteinander in Verbindung stehen, so daß das aus dem einen Teilbereich austretende Gasgemisch unmittelbar in den zweiten Teilbereich eintreten kann.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sind nachfolgend anhand einiger in den Figuren schematisch dargestellter Ausführungsbeispiele erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 eine erste Ausführungsform der Erfindung, bei der das Gas aus der partiellen Oxidation mittels zugeführtem Kaltgas gekühlt wird,

Fig. 2 eine zweite Ausführungsform der Erfindung, bei der der Dampfreformer in zwei Teilbereiche aufgeteilt ist und

Fig. 3 die Verbindung der ersten Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer vorteilhaften Art der Synthesegasaufbereitung.

Die in Fig. 1 dargestellte Ausführungsform der Erfindung zeigt einen Reaktor 1 für die Partialoxidation und einen Reaktor 2 für die Dampfreformierung von Kohlenwasserstoffen. Der Partialoxidationsreaktor 1 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordneten Reaktorbehälter mit einer feuerfesten Ausmauerung 3, in dem im oberen Bereich ein Brenner 4 angeordnet ist, der über Leitung 5 mit zu vergasendem Einsatzmaterial, Wasserdampf und Sauerstoff beschickt wird. Unterhalb des Brenners liegt der katalysatorfreie Brennraum 6, in dem die Umsetzung zum Partialoxidationsgas erfolgt. Unterhalb des Brennraums 6 befindet sich ein Schlackensammelraum 7, in dem feste Verbrennungsrückstände, die durch Quenchwasser aus dem heißen Gas abgetrennt werden, gesammelt und über eine in der Figur nicht dargestellte Leitung abgezogen werden. Das Synthesegas wird über die mit einer feuerfesten Ausmauerung versehene Transferleitung 8 aus dem Partialoxidationsreaktor abgezogen und zur Einstellung einer günstigen Eintrittstemperatur in den Dampfreformer mit über Leitung 9 herangeführtem Kaltgas vermischt.

Der Dampfreformer 2 besteht im wesentlichen aus einem vertikal angeordneten Behälter, dem über Leitung 10 von oben zu reformierender Einsatzstrom zugeführt wird. Der Eintrittsbereich 11 des Dampfreformers 2 wird begrenzt durch einen Rohrboden 12, in dem nach unten hängende, katalysatorgefüllte Rohre 13 befestigt sind. Infolge der nur einseitigen Befestigung der Rohre sind dabei keine besonderen Maßnahmen erforderlich, um thermische Ausdehnungen bei der Inbetriebnahme der Anlage zu kompensieren. Die Rohre 13 sind an ihrem unteren Ende 14 mit Austrittsöffnungen versehen, die zwar das reformierte Gas austreten lassen, die in den Rohren vorliegende Katalysatorschüttung jedoch zurückhalten. Unter den Rohren ist ein Raum 15 vorgesehen, in dem sich das aus dem Rohrbündel 13 austretende Synthesegas mit dem über Leitung 8 herangeführten Synthesegas aus der partiellen Oxidation vermischt und dann, begrenzt durch den mit einer feuerfesten Ausmauerung 3 versehenen Reaktormantel, die Rohre 13 des Rohrbündels von unten nach oben umströmt und beheizt.

Das sich dabei abkühlende Synthesegas tritt schließlich unterhalb des Rohrbodens 12 über Leitung 16 aus dem Dampfreformer 2 aus. Da das Synthesegas beim

Überstreichen des Rohrbündels bereits eine erhebliche Temperaturabsenkung erfährt, bevor es in den Bereich des Rohrbodens 12 gelangt, ist eine feuerfeste Auskleidung des Rohrbodens 12 in vielen Fällen nicht erforderlich.

Der Dampfreformer 2 kann auch umgekehrt aufgebaut sein, d. h. die im vorliegenden Fall hängend angeordneten Reformerrohre können auch auf einen im unteren Bereich angeordneten Rohrboden gelagert sein und sich frei nach oben erstrecken.

Das in der Fig. 2 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung ist energetisch besonders günstig, da das aus dem Partialoxidationsreaktor 1 austretende heiße Gas direkt in den Dampfreformer 2 eingeleitet wird. Im Unterschied zu den vorher beschriebenen Verfahren wird das Gas über eine Eintrittsöffnung 20, die dicht unterhalb des Rohrbodens 12 angebracht ist, in den Dampfreformer eingebracht und umströmt und beheizt einen ersten Teil der katalysatorgefüllten Rohre 13 im Gleichstrom zur Strömungsrichtung in diesen Rohren. Dieser Eintrittsbereich wird durch eine am Rohrboden 12 befestigte Trennwand 21 begrenzt. Das abgekühlte Partialoxidationsgas vermischt sich nach Überstreichen der Rohre 13 mit dem aus diesen austretenden reformierten Gas und wird dann unter der Trennwand 21 hindurchgeführt, um schließlich die verbleibenden Reformerrohre 13 im Gegenstrom zur Strömungsrichtung in diesen Rohren zu umströmen und dabei zu beheizen, bevor das Synthesegas über Leitung 16 abgezogen wird.

Das in der Fig. 3 dargestellte Ausführungsbeispiel der Erfindung betrifft schließlich eine energetisch besonders günstige Art der Gewinnung von Synthesegas mit anschließender Aufbereitung zur Wasserstoffgewinnung. Das Synthesegas wird dabei zunächst nach einer der in den Fig. 1 bis 3 beschriebenen Verfahrensweisen erzeugt und tritt mit einer Temperatur von beispielsweise 800°C bei einem Druck von 60 bar aus Leitung 16 aus. Das Gas besteht zu 41,1% aus Wasserstoff und enthält daneben 12,6% Kohlenmonoxid, 5,9% Kohlendioxid, 0,3% Methan, 0,4% Stickstoff und 39,4% Wasserdampf (jeweils Mol-%). Dieses Gas wird nach Temperaturabsenkung auf 700°C, was beispielsweise durch Dampfeinspritzung oder unter Erzeugung von Mitteldruckdampf von etwa 300°C erfolgt, in einer Expansionsturbine 22 auf 30 bar entspannt, wobei es sich auf etwa 590°C abkühlt. Anschließend wird das Gas im Wärmetauscher 23 auf die Eintrittstemperatur einer Kohlenmonoxidkonvertierung, die zwischen 260 und 320°C liegt, abgekühlt und in der Konvertierung 24 zu einem Gas umgesetzt, das zu 53,6% aus Wasserstoff besteht und daneben 0,3% Kohlenmonoxid, 18,1% Kohlendioxid, 0,3% Methan, 0,4% Stickstoff und 27,3% Wasserdampf (jeweils Mol-%) enthält. Nach Abkühlung im Wärmetauscher 25 und Abtrennung von kondensiertem Wasser über Leitung 26 wird aus dem Gas in einer Druckwechseladsorptionsanlage 27 ein reiner Wasserstoffstrom gewonnen, der bei einer Temperatur von 30°C und einem Druck von etwa 25 bar in Leitung 28 anfällt und einem Kompressor 29 zugeleitet wird, in dem es auf den ursprünglichen Druck von 60 bar rückverdichtet wird, bevor es über Leitung 30 als Produktgas abgezogen wird. Der Kompressor 29 wird dabei über eine Welle 31 von der Expansionsturbine 22 angetrieben. Die von der Expansionsturbine 22 gelieferte Energie ist in der Regel wesentlich größer als die für die Rückverdichtung erforderliche Energie, da das gesamte, über Leitung 16 aus der Gaserzeugung abgezogene Roh-Synthesegas arbeitsleistend entspannt wird, wäh-

rend nur ein geringerer Teil wieder rückverdichtet werden muß. So fällt beispielsweise bei der beschriebenen Wasserstofferzeugung ein zusätzlicher Leistungsgewinn von etwa 5 MW an, wenn durch das Verfahren der Wasserstoffbedarf für eine Ammoniaksyntheseanlage mit einer Leistung von etwa 1150 Tagestonnen Ammoniak bedeckt werden soll.

Es versteht sich von selbst, daß die Synthesegasaufbereitung gemäß Fig. 3 auch andere Verfahrensschritte, beispielsweise eine CO₂-Wäsche, eine Methanisierung, eine Teilkonvertierung oder andere gebräuchliche Aufbereitungsverfahren umfassen kann.

Um bei der Abkühlung des Synthesegases im Dampfreformer eine Rußbildung zu vermeiden, sind vorzugsweise Dampfreformer-Austrittstemperaturen des Synthesegases um 800°C anzustreben, beispielsweise 780°C bei einem unter 60 bar stehenden Synthesegas. Um dies sicherzustellen, ist es erforderlich, den Einsatzstrom für die Dampfreformierung auf eine höhere als die übliche Temperatur vorzuwärmen. Diese zusätzliche Vorwärmung, beispielsweise auf etwa 750°C statt auf etwa 500°C kann auf beliebige Weise geschehen. Beispielsweise kann dafür eine externe Vorwärmung in einem befeuerten Erhitzevorrichtung vorgesehen sein. Sofern für die Befeuern eines solchen Erhitzers kein anderer Brennstoff eingesetzt werden kann oder soll, kann zu diesem Zweck ein Teilstrom des Einsatzstromes abgezweigt werden. Zur Temperaturerhöhung des Einsatzstroms um etwa 250°C reicht dabei ein geringer Teilstrom von etwa 1 bis 2% des Einsatzstroms aus. Dabei kann im Erhitzevorrichtung gegebenenfalls auch noch Prozeßdampf erzeugt oder überhitzt werden. Eine andere Art der Einsatzvorwärmung auf etwa 750°C kann darin bestehen, daß ein Teilstrom des Einsatzstroms einem in der Eintrittshaube des Dampfreformers vorgesehenen Brenner zugeführt und verbrannt wird. Das heiße Verbrennungsgas wird dabei direkt dem Einsatzstrom zugemischt. Auch in diesem Fall werden zur Temperaturerhöhung um etwa 250°C nur 1 bis höchstens 2% des Einsatzstroms benötigt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen, katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation, indem ein erster Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf einer Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, und das Produktgas der partiellen Oxidation mit dem Produktgas der Dampfreformierung zum Synthesegas vermischt wird, welches die katalysatorgefüllten Rohre der Dampfreformierung umströmt und beheizt, wobei die Dampfreformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des aus der partiellen Oxidation austretenden Produktgases durch Zumischung eines kälteren Gases abgesenkt wird, bevor es mit dem Produktgas der Dampfreformierung vermischt wird.

2. Verfahren zur Erzeugung eines Synthesegases durch Umsetzung eines kohlenstoffhaltigen Einsatzes unter erhöhtem Druck in einer endothermen

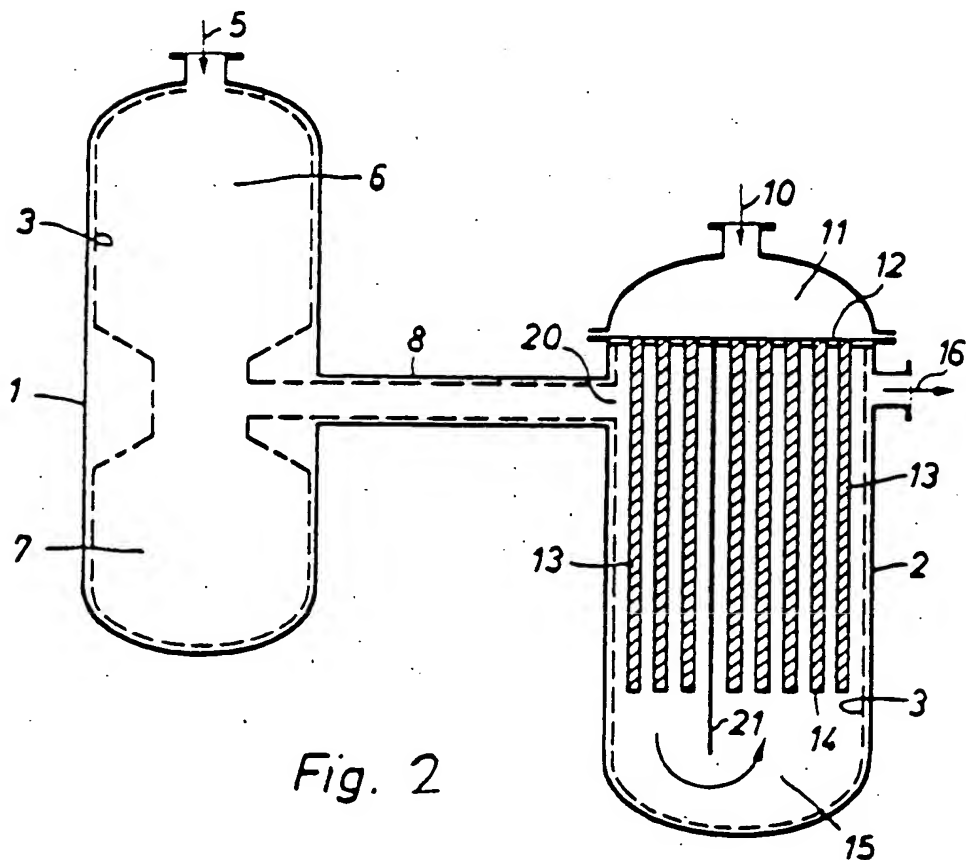
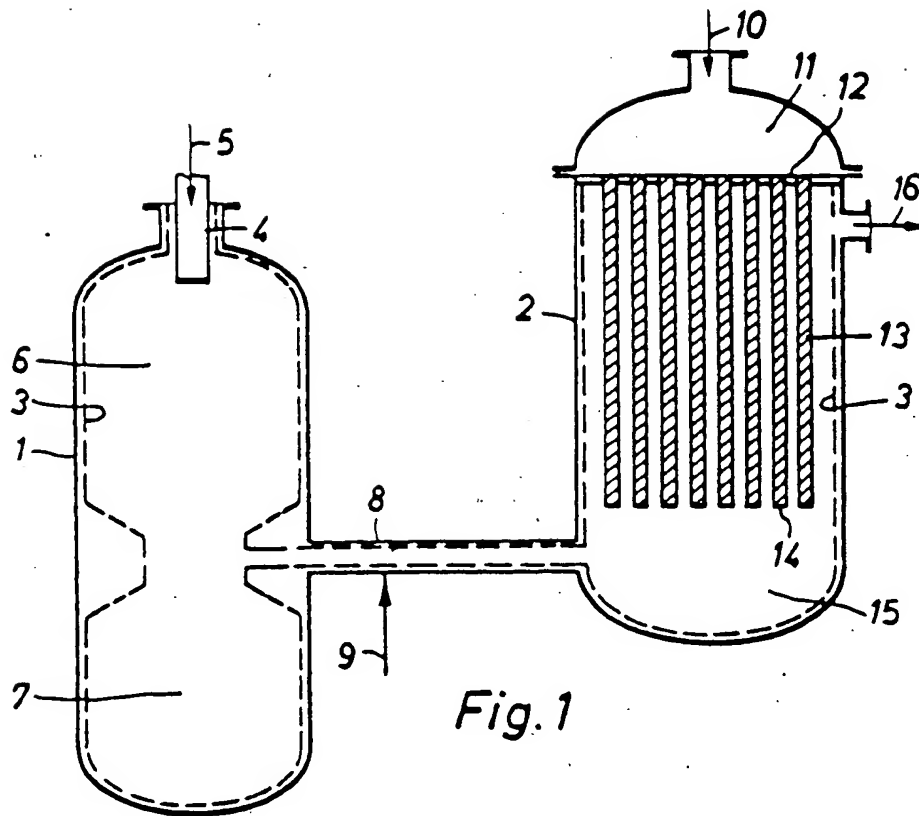
katalytischen Dampfreformierung und in einer partiellen Oxidation, in dem ein erster Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf und Sauerstoff oder eines sauerstoffhaltigen Gases der partiellen Oxidation und ein zweiter Einsatzstrom in Gegenwart von Wasserdampf einer Dampfreformierung in katalysatorgefüllten Rohren unterzogen werden, wobei die Dampfreformierung und die partielle Oxidation bei im wesentlichen gleichem Druck durchgeführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung mit dem Produktgas der Dampfreformierung einen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und nach der Vermischung den restlichen Teil der Rohre des Dampfreformers umströmt und beheizt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Produktgas der partiellen Oxidation vor der Vermischung im Gleichstrom zur Strömungsrichtung in den Rohren des Dampfreformers geführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Synthesegas den Dampfreformer bei einer Temperatur zwischen 400 und 800°C verläßt.

5. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 2 bis 4, mit einem als Dampfreformer ausgebildeten, im wesentlichen vertikal angeordneten Behälter mit einem oberen, durch einen Rohrboden begrenzten Eintrittsbereich, in dem die Zuleitung für einen zu reformierenden Einsatzstrom führt, mit vom Rohrboden wegführenden, an ihm befestigten katalysatorgefüllten Rohren, die an ihrem anderen Ende mit Austrittsöffnungen versehen sind, ferner mit einem Auslaß für das reformierte Gas, der in der Nähe des Rohrbodens angeordnet ist, und mit einer Zuleitung von Produktgas aus einer partiellen Oxidation, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktorbehälter (2) in dem die Rohre (13) aufnehmenden Bereich durch eine an den Rohrboden (12) befestigte Trennwand (21) in zwei Bereiche aufgeteilt ist.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen



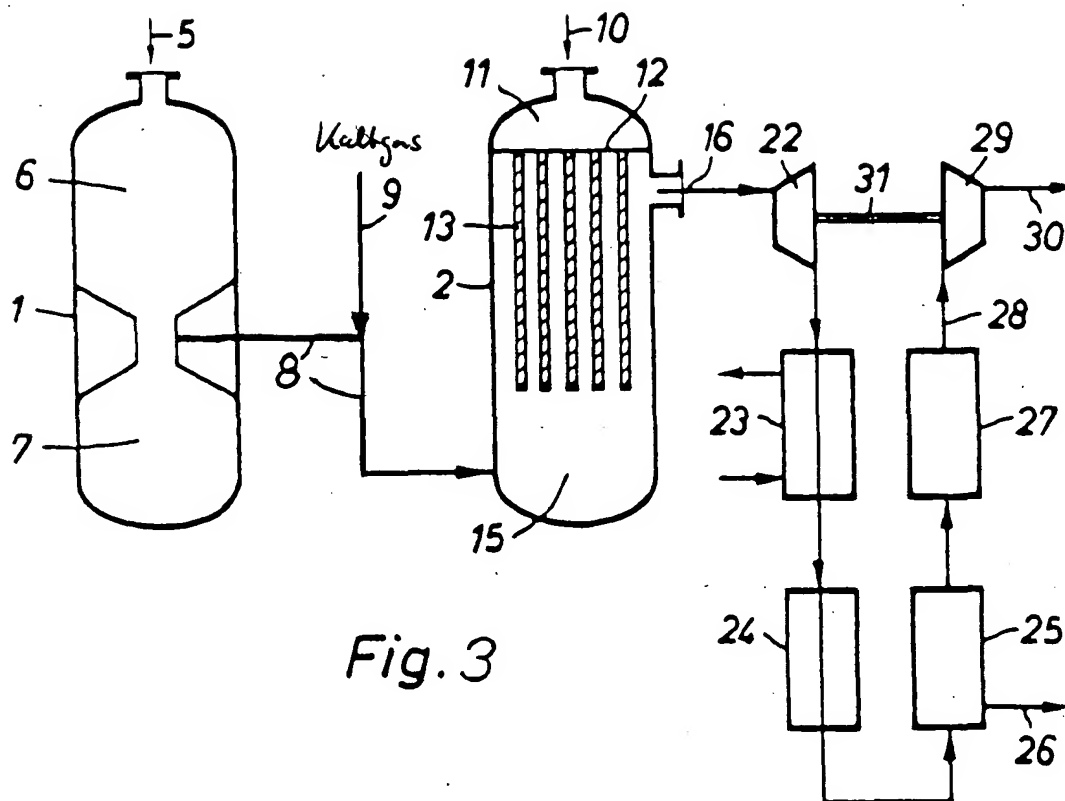


Fig. 3

**DE3345088** [Biblio](#) [Desc](#) [Claims](#) [Drawing](#)

Process for generating synthesis gas

Patent Number: DE3345088
Publication date: 1985-06-13
Inventor(s): HILDEBRANDT ULRICH DR (DE); KASSIAN ALEXANDER (DE); LANG UDO (DE); SCHRAMM WALTER (DE)
Applicant(s): LINDE AG (DE)
Requested Patent: ☐ [DE3345088](#)
Application Number: DE19833345088 19831213
Priority Number(s): DE19833345088 19831213
IPC Classification: C01B3/38
EC Classification: [C01B3/38](#)
Equivalents:

Abstract

Synthesis gas is generated by partial oxidation and by catalytic endothermal steam reforming operated in parallel thereto. The amount of heat required for steam reforming is taken at least in part from the synthesis gas.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

